

⑤

Int. Cl. 2:

C 03 B 37/02①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 03 C 13/00

C 04 B 31/06

DEUTSCHES**PATENTAMT****Behördenbesitz****DE 29 09 148 A 1**

⑪

Offenlegungsschrift 29 09 148

⑫

Aktenzeichen:

P 29 09 148.3

⑬

Anmeldetag:

8. 3. 79

⑭

Offenlegungstag:

20. 9. 79

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

9. 3. 78 V.St.v.Amerika 884899

⑥

Bezeichnung:

Verfahren zur Verbesserung der Zugfestigkeitseigenschaften von Basaltfasern

⑦

Anmelder:

Washington State University Research Foundation, Inc., Pullman, Wash. (V.St.A.)

⑧

Vertreter:

Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys. Dr.;
Weickmann, F.A., Dipl.-Ing.; Huber, B., Dipl.-Chem.; Liska, H., Dr.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑨

Erfinder:

Austin, Helen F.; Subramanian, Ravanamasudram V.; Pullman, Wash. (V.St.A.)

DE 29 09 148 A 1

2909148

PATENTANWÄLTE DIPL.-ING. H. WEICKMANN, DIPL.-PHYS. DR. K. FINCKE
 DIPL.-ING. F. A. WEICKMANN, DIPL.-CHEM. B. HUBER
 Dr.-Ing. H. Liska

8. MÜNCHEN 86, DEN - 8. März 1979
POSTFACH 860820
MÜHLSTRASSE 22, RUFNUMMER 983921/22

HtM/ei

Case: 884 899

WASHINGTON STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION, INC.

C. Clement French Administration Building
Pullman, Washington 99163, U. S. A.

Verfahren zur Verbesserung der Zugfestigkeitseigenschaften
von Basaltfasern

PATENTANSPRÜCHE

- (1) Verfahren zur Verbesserung der Zugfestigkeitseigenschaften von aus natürlichem Basaltgestein, das sowohl Eisen(II)-oxid als auch Eisen(III)-oxid enthält, gebildeten Basaltfasern, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß man das Basaltgestein auf eine Temperatur oberhalb seines Schmelzpunkts erhitzt, währenddem man der Schmelze ein Reduktionsmittel zusetzt, und das geschmolzene Basaltgestein zur Bildung

909838/0774

2909148

- 2 -

- 5 der Fasern durch eine Düse mit geringem Durchmesser
 zieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -
 k e n n z e i c h n e t , daß man die Zugabe des
 Reduktionsmittels zu der Schmelze dadurch bewirkt,
10 daß man das Basaltgestein in einem Graphitgefäß oder
 einem mit Graphit ausgekleideten Gefäß schmilzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -
 k e n n z e i c h n e t , daß man die Zugabe des
15 Reduktionsmittels durch Zugabe einer Kohlenstoffquel-
 le, wie Zucker, während des Schmelzens des Basaltge-
 steins bewirkt.
4. Verfahren zur Verbesserung der Zugfestigkeitseigen-
20 schaften von aus natürlichem Basaltgestein, das so-
 wohl Eisen(II)-oxid als auch Eisen(III)-oxid enthält,
 gebildeten Basaltfasern, d a d u r c h g e -
 k e n n z e i c h n e t , daß man das Basaltge-
 stein auf eine Temperatur oberhalb seines Schmelz-
25 punktserhitzt und zur Bildung der Fasern durch eine
 Düse mit geringem Durchmesser zieht, währenddem man
 das geschmolzene Basaltgestein und die Düse in einer
 inerten oder reduzierenden Atmosphäre hält.

909838/0774

2909148

- 3 -

BESCHREIBUNG

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Steigerung der Zugfestigkeit von aus geschmolzenem Basaltgestein gezogenen Fasern gemäß Oberbegriff des Hauptanspruchs.

- 10 Basaltgestein enthält Eisenverbindungen, darunter erhebliche Mengen von Eisen(II)-oxid (FeO) und Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3). Typische Basaltgesteinproben enthalten etwa 2 % Eisen(III)-oxid und 9 bis 12 % Eisen(II)-oxid. Wenn das Basaltgestein jedoch unter normalen Bedingungen in einem Elektroofen geschmolzen und anschließend durch ein Platinmundstück gezogen wird, wird ein erheblicher Anteil des Eisen(II)-oxids oxidiert, wodurch das Verhältnis von Eisen(III)-oxid zu Eisen(II)-oxid gegenüber dem Verhältnis erhöht wird, das in dem ursprünglich eingesetzten Gestein vorliegt. Es hat sich nunmehr gezeigt, daß man dann, wenn man diese Oxidation derart unter Kontrolle hält, daß das Verhältnis von Eisen(III)-oxid zu Eisen(II)-oxid in den gebildeten Fasern einen minimalen Wert annimmt (oder umgekehrt, daß das Verhältnis von Eisen(II)-oxid zu Eisen(III)-oxid zunimmt), man Fasern erhält, die eine in vorteilhafter Weise erhöhte Zugfestigkeit besitzen.

- 30 Die Verbesserung der Zugfestigkeit der Fasern kann in verschiedenartiger Weise erfolgen. So kann die Reduktion des gebildeten dreiwertigen Eisens in einem Induktionsofen dadurch erreicht werden, daß man der Schmelze Zucker, Graphit oder andere Kohlenstoffquellen zusetzt. Man kann den Kohlenstoff auch dadurch zuführen, daß man einen Graphittiegel oder einen mit einer Graphitauskleidung versehenen Tiegel als Gefäß verwendet, in dem die Basaltgesteinskörnchen geschmolzen werden.

809838/0774

Diese Kohlenstoffquellen ergeben beim Erhitzen in der
5 Schmelze Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid. Beide Substan-
zen sind gasförmig und stellen entweder reduzierende
oder inerte Mittel dar, die innig mit der Schmelze ver-
mischt sind und die reduzierende oder inerte Atmosphäre
ergeben, die dazu erforderlich ist, die normalerweise
10 ablaufende Oxidation der zweiwertigen Eisenbestandteile
zu verhindern.

Gegenstand der Erfindung ist daher das Verfahren gemäß
Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfah-
15 rens sind Gegenstand der Unteransprüche 2 und 3.

Während der Herstellung der Fasern erfolgt normalerwei-
se eine zusätzliche Oxidation der in der Schmelze vor-
handenen Eisen(II)-Verbindungen. Wenn man durch die An-
20 wendung einer inerten Atmosphäre, wie einer Stickstoff-
atmosphäre, oder einer reduzierenden Atmosphäre, wie
einer Kohlenmonoxidatmosphäre, diese Oxidation verhindert
oder sogar eine Reduktion bewirkt, erhält man Fasern mit
einer wesentlich verbesserten Festigkeit.

25 Gegenstand der Erfindung ist daher auch das Verfahren ge-
mäß Anspruch 4.

Durch die erfindungsgemäße Zugabe eines Reduktionsmittels
30 zu dem geschmolzenen Basaltgestein bzw. durch die erfin-
dungsgemäße Führung des Ziehvorgangs in einer inerten
oder reduzierenden Atmosphäre wird die Oxidation des in
dem Basaltgestein enthaltenen Eisen(II)-oxids während
des Schmelzvorgangs auf einem Minimum gehalten, wodurch
35 es in überraschender Weise gelingt, die Zugfestigkeit
der gezogenen Fasern zu erhöhen.

Somit wird erfindungsgemäß die Festigkeit der Basaltfa-

2909148

- 5 -

- 5 sern dadurch gesteigert, daß man den Gehalt an dreiwertigem Eisen in den letztendlich gebildeten Fasern auf einen Wert vermindert, der unterhalb des Wertes liegt, der in den Fasern vorliegen würde, die man unter normalen atmosphärischen Bedingungen oder unter üblichen Betriebsbedingungen gezogen hat. Dies wird dadurch erreicht, daß man entweder ein Reduktionsmittel zu der Schmelze zugibt oder die Fasern in einer inerten oder reduzierenden Atmosphäre zieht oder schließlich beide Methoden kombiniert.
- 10
- 15 Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

- Man schmilzt eine Probe von Basaltgestein mit einem Anfangsgehalt von 2,1 % Eisen(III)-oxid und 11,5 % Eisen(II)-oxid unter normalen Bedingungen in einem Keramiktiegel und zieht Fasern mit identischem Durchmesser, wobei man die Fasern an der Luft oder unter einer Stickstoffatmosphäre zieht, die dazu verwendet wird, die Oxidation des zweiwertigen Eisens zu verhindern. Diese Versuche werden mehrfach wiederholt und sind in der nachstehenden Tabelle I zusammengefaßt. Die Proben 1 und 2 wurden an der Luft gezogen, so daß eine unkontrollierte Oxidation des zweiwertigen Eisens erfolgt. Die Probe 3 wurde unter einer Stickstoffatmosphäre gezogen, um die Oxidation des zweiwertigen Eisens zu verhindern. Es ist ohne weiteres die deutliche Verbesserung der Festigkeit der erfindungsgemäß behandelten Basaltfasern ersichtlich.
- 20
- 25
- 30

909838/0774

2909148

- 6 -

Tabelle I

| | | | | | |
|----|-------|-------------------|---|------------------------|------------------------|
| 5 | Probe | FeO-Gehalt (%) | Fe ₂ O ₃ -Gehalt (%) | Ziehtemperatur (°C) | Zugfestigkeit (GPa) |
| | 1 | 5,7 | 8,5 | 1250 1325 1370 | 1,72 1,93 2,09 |
| 10 | 2 | 7,1 6,8 | 7,0 7,3 | 1250 1325 | 2,14 2,42 |
| | 3 | 9,8 9,5 9,2 | 4,0 4,3 4,7 | 1250 1325 1370 | 2,84 3,07 3,17 |

15

Beispiel 2

Untersuchungen haben gezeigt, daß die Menge des zweiwertigen Eisens in den fertig gezogenen Fasern dadurch erhöht werden kann, daß man einen Kohlenstoffstab während der Faserherstellung in den geschmolzenen Basalt einbringt, oder indem man der Schmelze 2 % Stärke zusetzt. Bei typischen an der Luft hergestellten Basaltfasern beträgt der in den Fasern bestimmte Gehalt an Eisen(II)-oxid 5,7 %. Wenn man Fasern in identischer Weise herstellt, jedoch der Schmelze 2 % Stärke zusetzt, erhält man Fasern mit einem Eisen(II)-oxid-Gehalt von 8,5 %. Wenn man die Fasern in identischer Weise herstellt, jedoch einen Kohlenstoffstab in die Schmelze einbringt, so erhält man Fasern mit einem Eisen(II)-oxid-Gehalt von 10,7 %. Es hat sich gezeigt, daß die Zugfestigkeit der erhaltenen Fasern mit zunehmendem Prozentsatz des Eisen(II)-oxid-Gehalts in der Faser zunimmt.

35

Beispiel

Man bereitet Basaltfasern aus 4 zusätzlichen Basalten, wobei die Fasern jeweils eine Steigerung der Zugfestig-

909838/0774

keit mit zunehmendem Prozentsatz an zweiwertigem Eisen
5 zeigen. Die chemische Analyse der eingesetzten Basalte
ist in der nachstehenden Tabelle II angegeben:

Tabelle II

10

15

20

| | X-6 | K-9048 | K-9017 | 0-2 |
|--------------------------------|-------|--------|--------|-------|
| SiO ₂ | 49,10 | 50,48 | 53,61 | 50,50 |
| Al ₂ O ₃ | 13,80 | 5,18 | 5,14 | 16,00 |
| TiO ₂ | 3,16 | 1,69 | 1,84 | 2,17 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,10 | 3,20 | 3,31 | 2,96 |
| FeO | 11,50 | 7,51 | 8,34 | 10,22 |
| MnO | 0,21 | 0,19 | 0,18 | - |
| CaO | 9,43 | 10,62 | 8,43 | 10,00 |
| MgO | 5,25 | 6,49 | 4,98 | 4,30 |
| K ₂ O | 1,26 | 0,80 | 1,14 | 0,35 |
| Na ₂ O | 3,09 | 2,62 | 2,73 | 3,20 |
| P ₂ O ₅ | 0,68 | 0,33 | 0,35 | - |

25

Die in der obigen Tabelle II angegebenen Basalte wurden
geschmolzen und zu Fasern gezogen, wobei sich unterschied-
liche Verhältnisse von Eisen(II)-oxid zu Eisen(III)-oxid
in den gebildeten Fasern ergeben, die in der nachstehen-
30 den Tabelle III angegeben sind.

Tabelle III

5

| | FeO-Gehalt (%) | Fe ₂ O ₃ -Gehalt (%) | Ziehtemperatur (°C) | Zugfestigkeit (GPa) | |
|----|-------------------|---|------------------------|------------------------|------|
| 10 | X-6 | 9,1 | 5,2 | 1300 | 3,22 |
| | | 8,3 | 6,1 | 1300 | 2,98 |
| | | 6,8 | 7,3 | 1325 | 2,42 |
| | | 5,7 | 8,5 | 1325 | 1,93 |
| 15 | K-9048 | 6,5 | 4,6 | 1300 | 3,11 |
| | | 5,5 | 5,4 | 1300 | 2,40 |
| | K-9017 | 7,8 | 3,9 | 1350 | 3,16 |
| | | 7,3 | 4,5 | 1350 | 2,06 |
| 20 | O-2 | 8,6 | 4,6 | 1300 | 3,13 |
| | | 5,5 | 8,1 | 1300 | 2,40 |

20

Wie aus der obigen Tabelle III zu ersehen ist, nimmt die Zugfestigkeit der Fasern mit zunehmendem Gehalt an Eisen(II)-oxid zu.

25

Die erfindungsgemäß gebildeten Basaltfasern mit erhöhter Zugfestigkeit ermöglichen eine verbesserte industrielle Anwendung eines leicht zugänglichen Rohstoffs. Im allgemeinen besitzen Stapelfasern aus leicht zugänglichen Mineralien erhebliche industrielle Bedeutung, wenn ihre mechanischen Eigenschaften angemessen sind. Basalt stellt einen grundlegenden und unerschöpflichen natürlichen Rohstoff dar. Es ist lediglich elektrische Energie dazu erforderlich, das Gestein zu schmelzen und die Fasern zu ziehen, wobei diese Verfahrensweisen jedoch ökologisch sauber sind. Erfindungsgemäß wird es somit möglich, den Anwendungsbereich von Basaltfasern auf Anwendungszwecke, beispielsweise als Verstärkungsmaterial, zu erweitern, für die diese Fasern bislang wegen ihrer unzureichen-

30

35

809838/0774

2909148

- 9 -

den Zugfestigkeit nicht geeignet waren.

909838/0774